



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 02 122.1

Anmeldetag: 21. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft,
München/DE;
ElringKlinger AG, Dettingen an der Erms/DE.

Bezeichnung: Dichtungsaufbau für eine Brennstoffzelle bzw. einen
Elektrolyseur sowie Verfahren zu dessen Herstellung
und Brennstoffzelle bzw. Elektrolyseur aufweisend
den Dichtungsaufbau

IPC: H 01 M 8/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 09. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'H. H. H.' or similar, written over a horizontal line.

H. H. H.

BMW AG

D-80809 München

ElringKlinger AG

5 D-72581 Dettingen/Erms

Dichtungsaufbau für eine Brennstoffzelle bzw. einen
Elektrolyseur sowie Verfahren zu dessen Herstellung und
10 Brennstoffzelle bzw. Elektrolyseur aufweisend den
Dichtungsaufbau

Die Erfindung betrifft einen Dichtungsaufbau für eine
Brennstoffzelle bzw. einen Elektrolyseur nach dem Oberbegriff
15 des Anspruchs 1, ein Verfahren zur Herstellung des
Dichtungsaufbaus nach dem Oberbegriff des Anspruchs 26 und
eine Brennstoffzelle bzw. einen Elektrolyseur nach dem
Oberbegriff des Anspruchs 37.

20 Aus dem Stand der Technik ist ein Brennstoffzellenstapel 1
gemäß Fig. 2 bekannt. Dieser Brennstoffzellenstapel 1 weist
zwei oder mehrere Einzelbrennstoffzellen 2 auf, welche
turmartig übereinander gestapelt sind. Die Brennstoffzellen 2
besitzen eine Elektrolytschicht 3, eine auf der einen
25 Flachseite der Elektrolytschicht 3 angeordnete Kathodenschicht
4 und eine auf der anderen Flachseite der Elektrolytschicht 3
angeordnete Anodenschicht 5. Zur Kontaktierung einer
Nachbarbrennstoffzelle 2 sitzt auf der Kathodenschicht 4 eine
Kontaktierungsschicht 6 auf. Weiterhin weist jede
30 Einzelbrennstoffzelle 2 eine erste Separatorplatte 7 und eine
zweite Separatorplatte 8 auf. Die Separatorplatten 7, 8
umgrenzen einen Brenngasraum 9, wobei die Anodenschicht 5 in
den Brenngasraum 9 hineinragt. Der Brenngasraum 9 steht derart
mit der Anodenschicht 5 in Verbindung, dass Brenngas, welches
35 den Brenngasraum 9 durchströmt (Pfeilrichtung 10) mit der

freien Oberfläche der Anodenschicht 5 in Kontakt gelangen kann.

Zwischen einer zweiten Separatorplatte 8 einer Brennstoffzelle 2 und einer ersten Separatorplatte 7 einer benachbarten Brennstoffzelle 2 ist ein Oxidationsgasraum 11 ausgebildet, welcher von Oxidationsgas (Pfeilrichtung 12) durchströmbar ist, sodass die freie Oberfläche der Kathodenschicht 4, welche in den Oxidationsgasraum 11, hineinragt, mit Oxidationsgas anströmbar ist. Die Kontaktierungsschicht 6, welche - wie oben beschrieben - mit ihrer einen Flachseite mit der Kathodenschicht 4 in Kontakt steht, berührt mit ihrer zweiten Flachseite eine zum Oxidationsgasraum 11 hingewandte Flachseite der zweiten Separatorplatte 8 der benachbarten Einzelbrennstoffzelle 2. Alle Brenngasräume 9 eines Brennstoffzellenstapels 1 stehen über korrespondierende Öffnungen 13 in den ersten und zweiten Separatorplatten 7, 8 miteinander in Verbindung. Die Brenngasräume 9 sind im Bereich zwischen einer zweiten Separatorplatte 8 und einer ersten Separatorplatte 7 einer benachbarten Einzelbrennstoffzelle 2 mittels einer Dichtschicht 14 gasdicht von den Oxidationsgasräumen 11 getrennt, sodass ein Brennstoffzufuhrkanal 15 und ein Abführkanal 16 für die Reaktionsprodukte ausgebildet ist. Somit kann Brenngas entlang der Pfeilrichtung 18 den Brenngasräumen 9 zugeführt werden und durchströmt diesen entlang der Pfeilrichtung 10, wobei das Brenngas in einer Brennstoffzelle 2 entlang der Anodenschicht 5 oxidiert wird und als Reaktionsprodukt den Brennstoffzellenstapel 1 entlang der Pfeilrichtung 19 wieder verlassen kann. Über entsprechend ausgebildete Zuführ- und Abführkanäle wird analog zum Brenngas das Oxidationsgas durch die Oxidationsgasräume 11 geleitet.

Die Separatorplatten 7, 8 eines vorbeschriebenen Brennstoffzellenstapels 1 haben somit einerseits die Funktion,

die in Reihe geschalteten Einzelbrennstoffzellen 2 elektrisch leitend zu verbinden und zum anderen die Separierung von Brenn- und Oxidationsgas sicherzustellen. Zu diesem Zweck sind die Separatorplatten 7, 8 (auch Bipolarplatten oder Interkonnektorplatten genannt) aus einem gasdichten, insbesondere Brenn- und Oxidationsgas-dichten, und elektronisch leitfähigen Material ausgebildet, wobei sich insbesondere chromhaltige Legierungen, ferritische Stähle und Perowskite bewährt haben. Um eine zuverlässige Separierung der Oxidations- und der Brenngase zu gewährleisten, ist es erforderlich, jeweils zwischen der zweiten Separatorplatte 8 einer ersten Brennstoffzelle 2 und der ersten Separatorplatte 7 einer benachbarten Brennstoffzelle 2 für eine zuverlässige Abdichtung des Zuführkanals 15 und der Produktgasabführkanäle vom Oxidationsgasraum 11 zu sorgen.

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, die Dichtschicht 14 beispielsweise aus Glaskeramikloten auszubilden. Diese Glaskeramiklote werden üblicherweise als Pasten oder angelöste Folien vor dem Fügen eines Brennstoffzellenstapels 1 auf die relevanten Dichtflächen der Separatorplatten 7, 8 aufgetragen.

Diese üblicherweise bei Festelektrolytbrennstoffzellen zum Einsatz kommenden Dichtungsmaterialien (Glaskeramiklote) haben zwei sich gegenläufig beeinflussende Eigenschaften. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Dichtungsmaterials ist im Verhältnis zu den Ausdehnungskoeffizienten der meisten für die Bipolarplatten 7, 8 verwendeten Materialien deutlich kleiner. Dies kann beim schnellen Aufheizen des Brennstoffzellenstapels 1 zu thermisch induzierten Spannungsrissen in der Dichtschicht 14 und damit zum Versagen ihrer Dichtwirkung führen. Dies ist insbesondere bei Festelektrolytbrennstoffzellen (so genannte SOFC-Stapel), welche im Hochtemperaturbereich arbeiten, besonders kritisch. Insbesondere für Festelektrolytbrennstoffzellen, welche durch

häufiges In-Betrieb-Nehmen und Abschalten belastet sind, stellt dies ein bislang nur unbefriedigend gelöstes Problem dar.

5 Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, den Ausdehnungskoeffizienten der Dichtungsmaterialien durch Zusatz von Metall- oder Metalloxidbestandteilen in die Dichtungsmasse zu erhöhen. Diese Zusätze führen aber zwangsläufig zu einer Herabsetzung des elektrischen Widerstands des
10 Dichtungsmaterials bei den typischerweise hohen Betriebstemperaturen einer Festelektrolytbrennstoffzelle. Hierdurch entstehen über die Dichtungsschicht 14 zwischen einer zweiten Separatorplatte 8 und einer ersten Separatorplatte 7 zweier benachbarter Einzelbrennstoffzellen 2
15 unerwünschte Kriechströme, welche den elektrischen Wirkungsgrad eines Brennstoffzellenstapels 1 unerwünscht verschlechtern.

Ein weiterer Nachteil der aus dem Stand der Technik gemäß Fig.
20 2 bekannten Dichtung ist, dass die bekannten Materialien für die Dichtungsschicht 14 ein im Vergleich zur Kontaktierungsschicht 6 anderes Kompressionsverhalten und /oder eine andere Schrumpfscharakteristik aufweisen, wodurch es bei der Montage eines Brennstoffzellenstapels 1 zu
25 unerwünschten Ungenauigkeiten kommt, welche eine zuverlässige Kontaktierung der Kontaktierungsschicht 6 mit einer benachbarten Separatorplatte 7 in Frage stellen kann. Weiterhin ist von Nachteil, dass das Bereitstellen einer geeigneten Dichtungsschicht 14 vor dem Fügen des
30 Brennstoffzellenstapels 1 aufwendig und teuer ist, weil beispielsweise ein Dichtmittelstrang herzustellen ist oder im Fall einer folienartigen Ausbildung der Dichtungsschicht 14 diese separat herzustellen und vor dem Fügeprozess zu positionieren bzw. einzulegen ist.

Aus der DE 19515457 C1 ist ein Dichtungsaufbau für eine Brennstoffzelle bekannt, bei dem die Elektrolytschicht aus einer mit Elektrolyt getränkten Elektrolytmatrix besteht und die Elektrolytmatrix im Dichtungsbereich über die Elektroden hinaus verlängert ausgebildet ist, wobei im Dichtungsbereich die Tränkung der Elektrolytmatrix mit einem dem Elektrolyten chemisch verwandten Material erfolgt, welches bei der Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle fest ist. Die vorgeschlagene Lösung bezieht sich jedoch auf eine so genannte Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle, welche einen in einer Elektrolytmatrix flüssig vorhandenen Schmelzelektrolyten aufweist. Bei dieser Art von Brennstoffzellen spricht man üblicherweise von einem Nassdichtungsbereich, da der im Betriebszustand schmelzflüssige Elektrolyt im Randbereich einen Nassbereich bildet, den es abzudichten gilt. Diese Lösung kann jedoch nicht auf eine Festelektrolytbrennstoffzelle übertragen werden, da bei einer solchen Festelektrolytbrennstoffzelle (SOFC: Solid Oxid Fuel Cell) keine so genannten Nasselektroden oder Nasselektrolyten existieren und somit das der DE 19515457 C1 zugrunde liegende Problem Bauart-bedingt gar nicht auftritt.

Aus der DE 19960516 A1 ist eine Dichtung für eine Brennstoffzelle bekannt, bei der eine Elektrolytmembran in den Randdichtungsbereich zwischen zwei Separatorplatten hinein verlängert ist und auf der Elektrolytmembran eine zweischichtige Gummidichtung angeordnet ist. Für den Dichtungsaufbau wird vorgeschlagen, die eine Schicht aus weichem Gummischaum und die zweite Schicht aus einem härteren Gummi, z. B. Silikongummi oder Butylgummi auszubilden. Diese Druckschrift befasst sich mit einer so genannten Niedertemperatur-Brennstoffzelle mit einem Polymermembranelektrolyten. Diese so genannten Niedertemperatur-Brennstoffzellen haben Betriebstemperaturen, welche im Bereich zwischen 60°C und 80°C liegen. Solche

Brennstoffzellen sind mit einer Festelektrolytbrennstoffzelle hinsichtlich ihrer Betriebstemperaturen nicht vergleichbar, da üblicherweise Festelektrolytbrennstoffzellen in Temperaturbereichen zwischen 700 und 1100 °C betrieben werden.

5 Die vorgeschlagene Dichtung aus der DE 19960516 A1 kann somit aufgrund der hohen Betriebstemperaturen einer Festelektrolytbrennstoffzelle nicht auf diese übertragen werden.

10 Aus der JP 10092450 A ist als Stand der Technik ein Brennstoffzellenaufbau bekannt, welcher dem gemäß der Fig. 2 ähnlich ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Dichtungsaufbau für eine
15 Brennstoffzelle bzw. einen Elektrolyseur, insbesondere eine Festelektrolytbrennstoffzelle anzugeben, welcher unempfindlich ist gegenüber thermischen Spannungen und gleichzeitig eine elektrische, insbesondere eine elektronische Isolierung, d. h. eine Undurchlässigkeit für Elektronen, sicherstellt. Weiterhin
20 soll der erfindungsgemäße Dichtungsaufbau einfach und kostengünstig, insbesondere gegenüber dem Stand der Technik ohne zusätzliche Arbeitsschritte herstellbar sein. Außerdem soll die Kompressibilität und/oder das Schrumpfungsverhalten des Dichtungsaufbaus der der Kontaktierungsschicht angepasst
25 sein und somit für eine erleichterte und insbesondere prozesssicherere Montage ermöglichen.

Diese Aufgabe wird mit einem Dichtungsaufbau für eine Brennstoffzelle mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und einem
30 Verfahren zur Herstellung des Dichtungsaufbaus mit den Merkmalen des Anspruchs 26 sowie mit einer Brennstoffzelle mit den Merkmalen des Anspruchs 37 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den jeweils von den unabhängigen Ansprüchen abhängigen Ansprüchen angegeben.

Um dem mangelnden elektrischen Isolationsvermögen bestimmter Dichtungsmaterialien zu begegnen, wird im Sinne dieser Erfindung zwischen einer Separatorplatte und einer Dichtungsschicht eine dünne Keramik mittels eines thermischen Beschichtungsverfahrens aufgetragen. Bei dem Beschichtungsverfahren handelt es sich erfindungsgemäß bevorzugt um das gleiche Verfahren, mit dem auch die keramischen SOFC-Schichten, d. h. die Anoden-, Elektrolyt- und Kathodenschicht aufgetragen werden (z. B. Vakuumplasmaspritzen, atmosphärisches Plasmaspritzen, etc.). Aus fertigungstechnischer Sicht wird die Isolationskeramik idealerweise in einem Arbeitsschritt gemeinsam mit dem Elektrolyten der SOFC und aus demselben Material aufgebracht. Es ist aber auch denkbar, dass in einem zusätzlichen - aber verfahrenstechnisch ähnlichen - Beschichtungsschritt andere Materialien zur elektrischen Isolation eingesetzt werden, die z. B. preisgünstiger und/oder besser isolierend wirken als das Elektrolytmaterial.

Die keramische Isolationsschicht sollte dementsprechend einen sehr hohen elektronischen Widerstand aufweisen und im thermischen Ausdehnungsverhalten an das Separatorplattenmaterial angepasst sein. Werden die SOFCs z.B. im Vakuum-Plasmaspritzverfahren gefertigt, so kann der Applikationsprozess von Dichtflächenisolation und Elektrolyt zeitgleich oder nacheinander erfolgen. Beim Vakuumplasmaspritzen überstreicht ein Plasmabrenner ähnlich einer Lackierpistole die Oberfläche der Brennstoffzellen und deponiert bei jedem Überstreichen eine dünne Lage Elektrolytmaterial. Dieser Vorgang wird mehrere Male wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke des Elektrolyten erreicht ist. Wird nun der Verfahrensweg des Plasmabrenners entsprechend erweitert, sodass er auch die Dichtflächen der Brennstoffzelle überstreicht, dann wird die benötigte Dichtungs-Isolationsschicht mit minimalem Mehraufwand parallel

oder sequentiell appliziert. Um eine optimale Haftung der Isolationslage auf den Dichtflächen der Bipolarplatten (= Separatorplatten) zu erreichen, ist es ggfs. notwendig, deren Oberfläche aufzurauen, z. B. mittels eines Sandstrahlverfahrens.

Die Erfindung ist besonders vorteilhaft, weil die Unterbindung elektrischer Kurz- und Kriechströme zwischen den einzelnen Zellelementen eines Brennstoffzellen-Stapels eine unabdingbare Notwendigkeit ist, um die gewünschte flächenspezifische elektrische Leistungsdichte pro Quadratzentimeter zu erreichen. Die Applikation einer elektrisch isolierenden keramischen Schicht auf den Dichtflächen der Bipolarplatten von Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Stapel ermöglicht den Einsatz von elektrisch nur unzureichend isolierenden Dichtungswerkstoffen zur Separierung und Verteilung der Brenn- und Oxidationsgase, wobei diese elektrisch nur unzureichend isolierenden Dichtungswerkstoffe leichter und besser in ihrem thermischen Ausdehnungsverhalten an das Ausdehnungsverhalten der Separatorplatten anpassbar sind.

Darüber hinaus ermöglicht die Verwendung elektrisch leitender Dichtungswerkstoffe den Einsatz von Materialien, die besser an die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Separatorplatten angepasst sind, sodass die Wahrscheinlichkeit des Versagens der Dichtfunktion aufgrund schneller thermischer Zyklen - wie z. B. für den Einsatz einer Festelektrolytbrennstoffzelle in einer mobilen Generatoreinheit gefordert werden - vermindert wird.

30

Der Einsatz der besagten elektrischen Isolationsschichten ist besonders dann vorteilhaft, wenn die elektrochemisch aktive Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Einheit (CEA oder MEA genannt) der Festelektrolytbrennstoffzelle mittels eines thermischen Beschichtungsverfahrens hergestellt wird. In diesem Fall kann

35

zur Applikation der Isolationsmaterialien das gleiche
Fertigungsverfahren zum Einsatz kommen wie für das Aufbringen
der elektrochemisch aktiven Schichten. Eine weitere
Vereinfachung des Auftragsprozesses besteht im Aufbringen des
5 elektronisch nicht leitfähigen Elektrolyt-Materials der
Festelektrolytbrennstoffzelle als elektrische
Isolationsschicht parallel zur Fertigung des Elektrolyts. In
beiden Fällen ist als vorangehender Arbeitsschritt lediglich
das ggfs. erforderliche Aufrauhen der Oberfläche der
10 Dichtfläche (z. B. mittels Sandstrahlen) und die Vergrößerung
des Verfahrbereichs des zur Applikation der CEA eingesetzten
Beschichtungswerkzeugs (z. B. des Plasmabrenners) notwendig.
Diese Änderungen stellen einen minimalen Mehraufwand dar. Ein
weiterer Vorteil der Verwendung von Dünnschichtkeramiken als
15 Isolationswerkstoff ist die mögliche Anpassung ihres
thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch gezielte
Materialauswahl. Der Ausdehnungskoeffizient der Isolierschicht
sollte idealerweise im gesamten Einsatztemperaturbereich von
Umgebungs- bis Betriebstemperatur zwischen dem der
20 Bipolarplatten/-bleche (= Separatorplatten) und dem des
Dichtungswerkstoffs liegen, sodass die Haftung der Dichtung
auch bei schnellen thermischen Zyklen verbessert wird.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnung
25 beispielhaft näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1: einen schematischen Querschnitt durch eine
erfindungsgemäße Brennstoffzelle mit einem erfindungsgemäßen
Dichtungsaufbau.

30

Fig. 2: einen schematischen Querschnitt durch eine
erfindungsgemäße Brennstoffzelle gemäß dem Stand der Technik.

Ein erfindungsgemäßer Dichtungsaufbau 14a, 14b ist für einen
35 erfindungsgemäßen Brennstoffzellenstapel 1 gemäß Fig. 1

bestehend aus Einzelbrennstoffzellen 2, welche als Hochtemperatur-Brennstoffzellen, insbesondere als Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFC) mit einer Elektrolytschicht 3, einer Kathodenschicht 4 und einer Anodenschicht 5 ausgebildet sind, geeignet. Die elektrisch wirksamen Schichten 3, 4, 5 sind ggf. auf einer porösen metallischen Substratschicht (nicht gezeigt) angeordnet, welche vorzugsweise als mechanisch tragende Schicht ausgebildet ist. Zudem kann durch die poröse metallische Substratschicht Brenngas zur Anodenschicht 5 gelangen. Die poröse metallische Substratschicht ist beispielsweise aus einem Nickelfilz oder einem FeCrAlY-Schaum ausgebildet. Die Anodenschicht 5 besteht beispielsweise aus einem Nickel/Yttrium-stabilisierten Zirkoniumdioxid (Ni-YSZ) Cermet-Material, die Elektrolytschicht 3 ist Sauerstoffionen-leitend ausgebildet und besteht beispielsweise aus einem Y2O3-stabilisierten Zirkoniumdioxid und ist für die in der Brennstoffzelle 2 eingesetzten Reaktionsgase gasdicht ausgebildet und lediglich für O²--Ionen durchlässig. Die Kathodenschicht 4 besteht beispielsweise aus Lantan-Strontium-dotiertem Manganit (LSM). Die Kathodenschicht 4 und die Anodenschicht 5 sind als poröse Schichten mit ggf. gradierter Materialzusammensetzung und gradierter Porosität ausgebildet.

Die elektrisch wirksamen Schichten 3, 4, 5 sind als so genannte Dünnschichtkeramiksichten ausgebildet. Die Elektrolytschicht 3 weist vorteilhafterweise eine Dicke von etwa 20-50µm, insbesondere 20 µm, auf. Die Kathodenschicht 4 und die Anodenschicht 5 weisen vorzugsweise Dicken von etwa 20-50 µm auf. Die poröse metallische Substratschicht ist als tragende Schicht etwa 1000 µm dick ausgebildet. Insbesondere die Ausbildung der Elektrolytschicht 3 als Dünnschichtkeramik, durch welche die O²--Ionen wandern müssen, stellt niedrigen Materialverbrauch und niedrige elektrische Verluste in der Brennstoffzelle sicher.

Die Kontaktierungsschicht 6 besteht aus einem porösen und duktilen Material, damit ein niederohmiger Kontakt zur benachbarten Separatorplatte 7 sichergestellt ist. Eine weitere wesentliche Eigenschaft der Dünnschichtkeramik-Elektrolytschicht 3 ist deren Gasdichtheit bei gleichzeitiger Durchlässigkeit für O^{2-} -Ionen und hohem Widerstand für Elektronen.

Die Dünnschichtkeramiksichten 3, 4, 5 werden auf die poröse metallische Substratschicht vorzugsweise mittels Sprühverfahren, wie z. B. dem Plasmaspritzen, dem atmosphärischen Vakuum-Plasmaspritzen, dem Flamm-spritzen etc. schichtweise aufeinanderfolgend aufgetragen.

15

Erfindungsgemäß ist der Aufbau der Dichtungsschicht 14 zwischen zwei benachbarten Separatorplatten 7, 8 zumindest zweischichtig aus einer ersten Schicht 14a und einer zweiten Schicht 14b aufgebaut. Die erste Schicht 14a (Isolierschicht) ist hierbei eine elektronisch isolierende Dünnschichtkeramik, welche eine vollständige elektronische Isolation zwischen benachbarten Separatorplatten 7, 8 sicherstellt. Die zweite Schicht 14b ist eine Dichtungsschicht und besteht beispielsweise aus einem Glaskeramiklot oder einem Alkali-silicat-haltigen Hochtemperaturkeramikklebstoff, welches(r) durch geeignete Zusätze hinsichtlich seiner thermischen Ausdehnungseigenschaften an die thermischen Ausdehnungseigenschaften der Separatorplatten 7, 8 angepasst ist. Geeignete Materialzusätze für ein solches Glaskeramiklot sind Metall- oder Metalloxidbestandteile.

Eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Dichtungsmaterials kann erfindungsgemäß jedoch ohne weiteres in Kauf genommen werden, da die erste Dichtungsschicht 14a die elektrische Isolierung von benachbarten Separatorplatten 7, 8

in ausreichendem Maße sicherstellt. Auch kann beim erfindungsgemäß zumindest zweischichtigen Dichtungsaufbau 14a, 14b die Kompressibilität und/oder das Schrumpfungsverhalten der Dichtungsschicht 14b durch geeignete Dichtmaterialauswahl an die Kompressibilität und/oder das Schrumpfungsverhalten der Kontaktierungsschicht 6 angepasst werden, sodass beim Fügen der Einzelbrennstoffzellen 2 zu einem Brennstoffzellen-Stapel 1 die Kontaktierung der Kontaktierungsschicht 6 mit einer benachbarten Separatorplatte 7 auch nach dem erstmaligen Aufheizen der Brennstoffzellen auf Betriebstemperatur (700-1100°C) sicher gewährleistet ist.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle 2 bzw. des erfindungsgemäßen Dichtungsaufbaus 14, 14a, 14b besteht die erste isolierende Schicht 14a der Dichtungsaufbaus 14 aus dem gleichen Material wie die Elektrolytschicht 3, da dieses Material zwar O^{2-} -ionendurchlässig, also „leitend“ ist für O^{2-} -Ionen, jedoch ein guter Isolator für Elektronen ist. Bei dieser Ausführungsform ist besonders vorteilhaft, dass die erste Schicht 14a (elektronische Isolierschicht) in einem Arbeitsgang mit dem Herstellen der Elektrolytschicht 3 lediglich durch einen erweiterten Verfahrensbereich einer Plasmabeschichtungsdüse hergestellt werden kann. Der Verfahrensbereich der Düse ist dabei derart gewählt, dass die Plasmabeschichtungsdüse zusätzlich zu dem Bereich der Elektrolytschicht 3 auch noch den Bereich sämtlicher erforderlicher Dichtstellen überfährt und dort Elektrolytmaterial anbringt.

Vorzugsweise werden vor dem Aufbringen der ersten Schicht 14a in den Dichtungsbereichen die betroffenen Oberflächenabschnitte der Separatorplatten 7, 8 beispielsweise mit Sandstrahlverfahren aufgeraut, damit eine mechanisch feste Anbindung des erfindungsgemäßen Dichtungsaufbaus 14, 14a, 14b an den Separatorplatten 7, 8 sichergestellt ist. Nach

dem Auftragen der isolierenden Schicht 14a wird in bekannter Art und Weise die zweite Schicht 14b, z.B. aus einem hinsichtlich der Materialeigenschaften angepassten pastösen Glaskeramiklot, z.B. einem Glaskeramiklot oder als Folie aufgetragen. Üblicherweise werden diese Dichtungswerkstoffe als Pasten oder angelöste Folien vor dem Fügen des Brennstoffzellenstapels 1 auf die vorgesehenen Dichtflächen aufgetragen.

10 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Elektrolytschicht 3 derart durchgängig bis in die Dichtungsbereiche verlängert ausgebildet, dass zumindest Teilbereiche der Elektrolytschicht 3 Teile der isolierenden ersten Schicht 14a des Dichtungsaufbaus 14, 14a, 14b bilden (Fig.1).

Mit dem erfindungsgemäßen Dichtungsaufbau 14, 14a 14b für einen Brennstoffzellenstapel 1 werden somit alle bekannten Anforderungen an einen solchen Dichtungsaufbau (geringe Wasserstoff-Leckage-Raten, geringe elektrische Leitfähigkeit, gute Anbindung an die Bipolarplatten, Übereinstimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Dichtung und Separatorplatten, chemische Beständigkeit gegenüber den zu dichtenden Medien, Betriebstemperaturbeständigkeit und an die Brennstoffzelle angepasstes Verformungsverhalten während des Fügeprozesses) in besonderem Maße zufriedenstellend erfüllt.

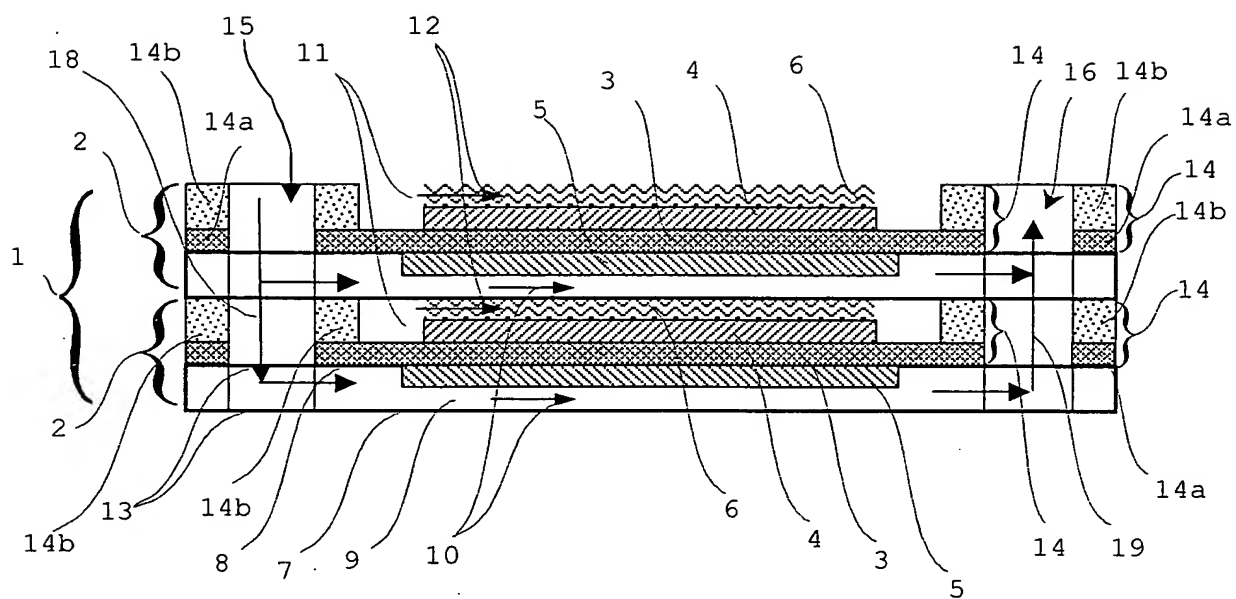
Zusammenfassung

5

Dichtungsaufbau für eine Brennstoffzelle und/oder einen Elektrolyseur, insbesondere eine Festoxidbrennstoffzelle und/oder einen Festoxidelektrolyseur, wobei der Dichtungsaufbau (14a, 14b) zwischen benachbarten Separatorplatten (7, 8) eines Zellenstapels (1) angeordnet ist, wobei der Dichtungsaufbau (14, 14a, 14b) zumindest zweischichtig ausgebildet ist und zumindest eine Isolierschicht (14a) und zumindest eine Dichtungsschicht (14b) aufweist und wobei die Isolierschicht (14a) auf der Separatorplatte (7, 8) angeordnet ist.

15

(Fig.1)



BMW AG
D-80809 München

5

ElringKlinger AG
D-72581 Dettingen/Erms

10

Patentansprüche

1. Dichtungsaufbau für eine Brennstoffzelle und/oder einen Elektrolyseur, insbesondere eine Festelektrolytbrennstoffzelle und/oder einen Festelektrolytelektrolyseur, wobei der Dichtungsaufbau (14a, 14b) zwischen benachbarten Separatorplatten (7, 8) eines Zellenstapels (1) angeordnet ist, wobei der Dichtungsaufbau (14, 14a, 14b) zumindest zweischichtig ausgebildet ist aus zumindest einer Isolierschicht (14a) und zumindest einer Dichtungsschicht (14b) aufgebaut ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Isolierschicht (14a) auf der Separatorplatte (7, 8) angeordnet ist.
2. Dichtungsaufbau nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isolierschicht (14a) ein Keramikwerkstoff, insbesondere ein elektronisch isolierender Keramikwerkstoff ist.
3. Dichtungsaufbau nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Isolierschicht (14a) aus Elektrolyt-Werkstoff besteht, insbesondere aus einem Y_2O_3 -stabilisiertem Zirkoniumdioxid besteht.
4. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die

Dichtungsschicht (14b) ein pastöser Dichtungswerkstoff, z.B. ein Glaskeramiklot oder ein Alkalisilicat-haltiger Hochtemperaturkeramikklebstoff ist.

- 5 5. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichtungsschicht (14b) so beschaffen ist, dass die Dichtungsschicht (14b) dem thermischen Ausdehnungsverhalten des Materials einer Separatorplatte (7, 8) angepasst ist.
- 10
6. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzmaterialien Metalle oder Metalloxide sind.
- 15
7. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Dichtungsaufbau (14, 14a, 14b) in einem Brennstoffzellenstapel (1), bestehend aus Einzelbrennstoffzellen (2) angeordnet ist.
- 20
8. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Einzelbrennstoffzellen (2) als Hochtemperaturbrennstoffzellen, insbesondere als Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC) mit einer Elektrolytschicht (3), einer Kathodenschicht (4) und einer Anodenschicht (5) ausgebildet sind.
- 25
9. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch wirksamen Schichten (3, 4, 5) auf einer porösen metallischen Substratschicht angeordnet sind, welche als mechanisch tragende Schicht ausgebildet ist.
- 30

10. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Substratschicht porös ausgebildet ist, sodass Brenngas zur Anodenschicht (5) gelangen kann.

5

11. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse metallische Substratschicht aus einem Nickelfilz oder einem FeCrAlY-Schaum ausgebildet ist.

10

12. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Anodenschicht (5) aus einem Nickel/Yttrium-stabilisierten Zirkoniumdioxid (Ni-YSZ) Cermet-Material ausgebildet ist.

15

13. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolytschicht (3) Sauerstoffionen-leitend und Elektronen-isolierend, d. h. elektronisch isolierend, ausgebildet ist.

20

14. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolytschicht (3) gasdicht ausgebildet ist.

25

15. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathodenschicht (4) aus Lantan-Strontium-dotiertem Manganit (LSM) besteht.

30

16. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathodenschicht (4) und die Anodenschicht (5) als poröse Schichten ausgebildet sind und insbesondere eine

35

gradierte Materialzusammensetzung und gradierte Porosität aufweisen.

- 5 17. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch wirksamen Schichten (3, 4, 5) als Dünnschichtkeramik-Schichten ausgebildet sind.
- 10 18. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolytschicht (3) eine Dicke von etwa 20-50 μm , insbesondere 20 μm aufweist.
- 15 19. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathodenschicht (4) und die Anodenschicht (5) eine Dicke von etwa 20-50 μm aufweisen.
- 20 20. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kontaktierungsschicht (6) vorhanden ist, welche aus einem porösen und im Montagezustand duktilen Material besteht.
- 25 21. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zweischichtige Dichtungsaufbau (14a, 14b), insbesondere die Dichtungsschicht (14b) an die Kompressibilität und/oder das Schrumpfungsverhalten der Kontaktierungsschicht (6) angepasst ist.
- 30 22. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Ausbildung der Isolierschicht (14a) die Elektrolytschicht (3) derart bis in Dichtungsbereiche
- 35

verlängert ausgebildet ist, dass zumindest Teilbereiche der Elektrolytschicht (3) zumindest Teile der Isolierschicht (14a) des Dichtungsaufbaus (14, 14a, 14b) bilden.

5

23. Dichtungsaufbau nach einem oder mehreren vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausdehnungskoeffizient der Isolierschicht (14a) im gesamten Einsatztemperaturbereich von Umgebungs- bis Betriebstemperatur einer Brennstoffzelle (2) zwischen dem der Separatorplatten (7, 8) und dem des Werkstoffs der Dichtungsschicht (14b) liegen.

10

24. Verfahren zum Herstellen eines Dichtungsaufbaus für eine Brennstoffzelle und/oder einen Elektrolyseur, insbesondere für eine Festelektrolytbrennstoffzelle und/oder einen Festelektrolytelektrolyseur, insbesondere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass eine Isolierschicht (14a) des Dichtungsaufbaus (14a, 14b) mittels einem Sprühverfahren auf vorbestimmte Dichtungsbereiche von Separatorplatten (7, 8) einer Einzelbrennstoffzelle (2) aufgetragen wird.

15

20

25. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest die Isolierschicht (14a) mittels eines thermischen Beschichtungsverfahrens aufgetragen wird.

25

26. Verfahren nach Anspruch 26 und/oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass das thermische Beschichtungsverfahren das gleiche Beschichtungsverfahren ist wie dasjenige, welches zum Auftragen einer Elektrolytschicht (3) einer Brennstoffzelle (2) verwendet wird.

30

27. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass das thermische

35

Beschichtungsverfahren Vakuumplasmaspritzen und/oder atmosphärisches Plasmaspritzen ist.

28. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis
5 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Isolierschicht (14a)
in einem Arbeitsschritt gemeinsam mit der
Elektrolytschicht (3) aufgebracht wird.
29. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis
10 30, dadurch gekennzeichnet, dass das Auftragen der
Isolierschicht (14a) gleichzeitig mit dem Auftragen einer
Elektrolytschicht (3) oder vor oder nach dem Auftragen
einer Elektrolytschicht (3) erfolgt.
- 15 30. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis
31, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichtungsbereiche der
Separatorplatten (7, 8) vor dem Beschichten mit der
Isolierschicht (14a) aufgeraut werden, insbesondere
mittels eines Sandstrahlverfahrens aufgeraut werden.
- 20 31. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis
32, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zur
Herstellung eines Festelektrolyt-Brennstoffzellenstapels
(1) oder eines Festelektrolyt-Elektrolyseurstapels
25 verwendet wird.
32. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis
33, dadurch gekennzeichnet, dass die Isolierschicht (14a)
in einem Arbeitsgang zusammen mit der Elektrolytschicht
30 (3) durch einen erweiterten Verfahrensbereich einer
Plasmabeschichtungsdüse hergestellt wird.
33. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis
34, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmadüse während

der Beschichtung sämtliche erforderliche Dichtstellen überfährt und dort Elektrolytmaterial anbringt.

34. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis
5 35, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aufbringen der Isolierschicht (14a) die Dichtungsschicht (14b) aufgebracht wird.
35. Brennstoffzelle bzw. Elektrolyseur, insbesondere
10 Festelektrolytbrennstoffzelle bzw.
Festelektrolytelektrolyseur, aufweisend einen
Dichtungsaufbau (14a, 14b) nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 25.

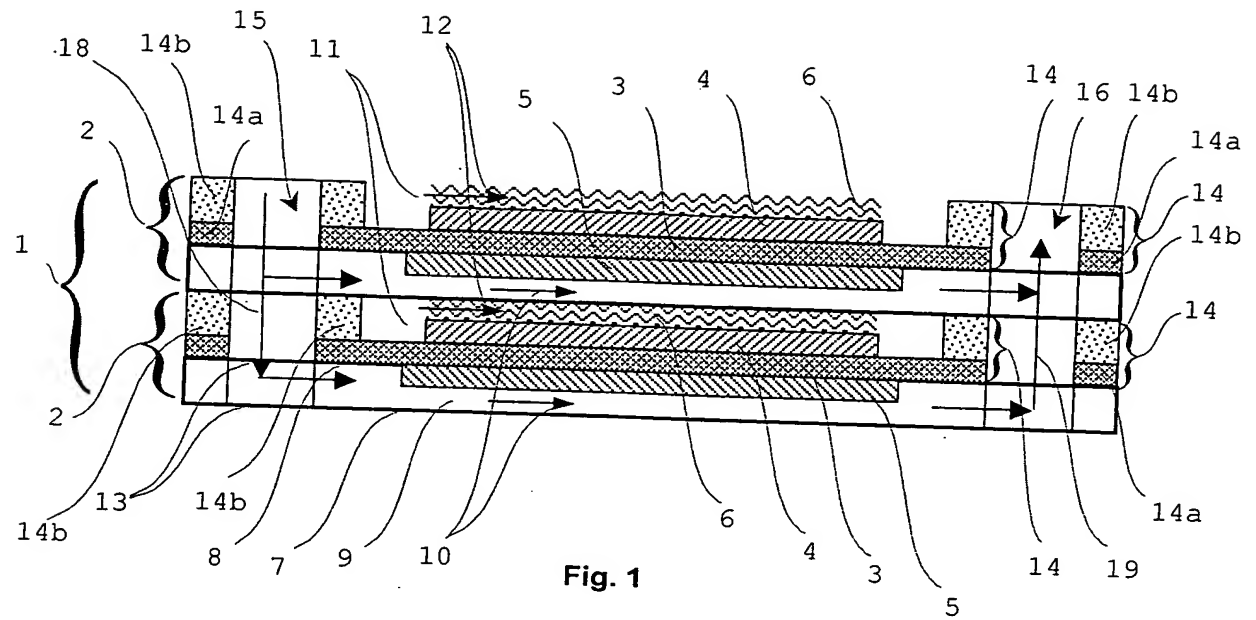


Fig. 1

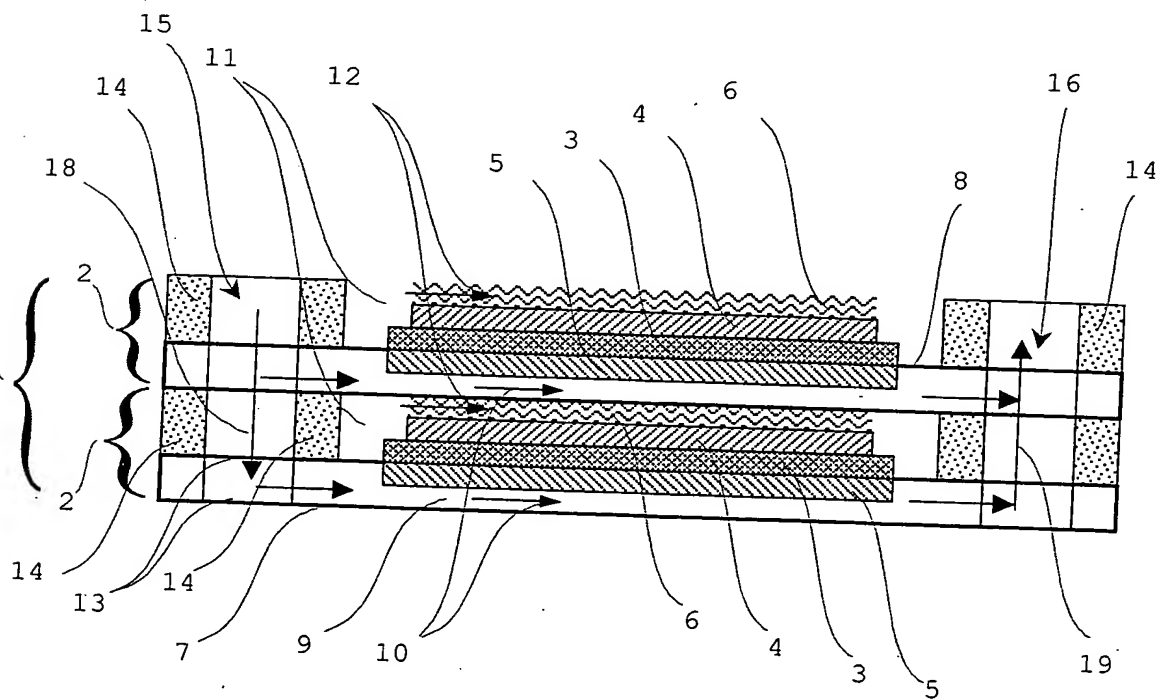


Fig. 2

Stand der Technik